

551451

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年10月21日 (21.10.2004)

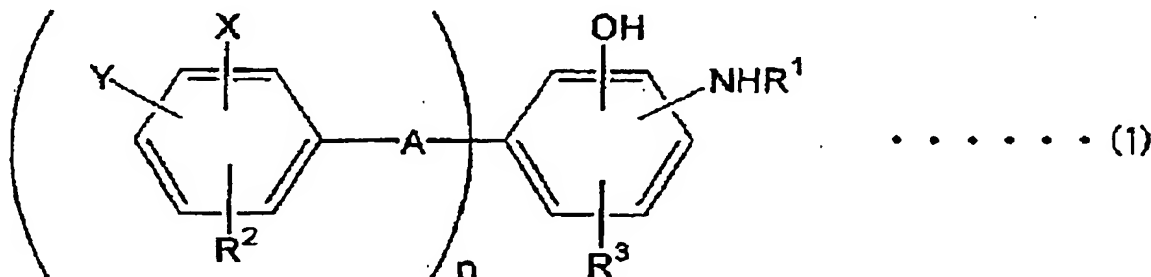
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090070 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 15/24, 15/28, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004608
- (22) 国際出願日: 2004年3月31日 (31.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-099104 2003年4月2日 (02.04.2003) JP  
特願2003-410630 2003年12月9日 (09.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 白木 安司 (SHIRAKI, Yasushi) [JP/JP]; 〒7450843 山口県周南市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTIOXIDANT AND BISAMINOPHENOL DERIVATIVE

(54) 発明の名称: 酸化防止剤およびビスアミノフェノール誘導体



(57) Abstract: An antioxidant is disclosed which is composed of an aromatic hydroxyamine derivative having a structure expressed by the general formula (1) (wherein R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> represent hydrogen atoms or alkyl groups, X represents a hydrogen atom or an OH group, Y represents a hydrogen atom or NHR<sup>1</sup>, A represents a direct bond, -O-, -NH-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- or -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; and when an OH group and an NHR<sup>1</sup> group are introduced into a single benzene ring, they are next to each other and n is 0 or 1, but R<sup>1</sup> is not a hydrogen atom when n is 0).

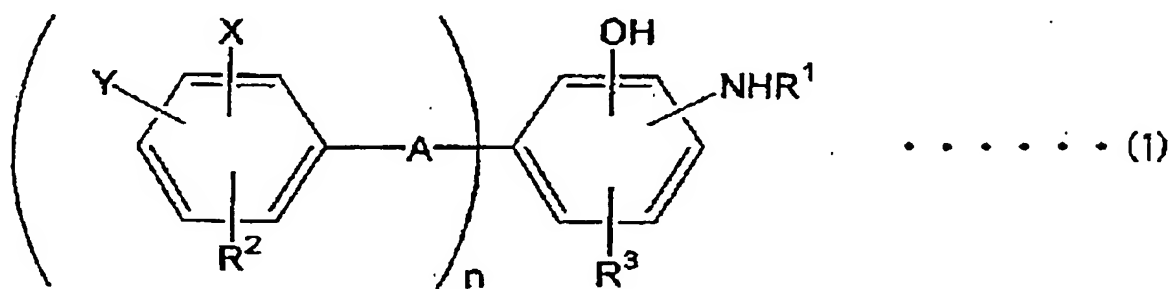
[続葉有]

WO 2004/090070 A1



## (57) 要約:

一般式（１）で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤（式中 $R^1 \sim R^3$ は水素原子又はアルキル基、 $X$ は水素原子又は $OH$ 基、 $Y$ は水素原子又は $NHR^1$ 、 $A$ は直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環に $OH$ 基と $NHR^1$ 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、 $n$ は０又は１を示すが、 $n$ が０で $R^1$ が水素原子であることはない。）。



## 明細書

### 酸化防止剤およびビスアミノフェノール誘導体

#### 技術分野

本発明は新規な酸化防止剤および芳香族ヒドロキシアミン誘導体に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキルアミノ基とが導入されてなる芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、酸化防止効果に優れ、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適な酸化防止剤およびビスアミノフェノール誘導体に関するものである。

#### 背景技術

従来、酸化防止剤は、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品（潤滑油等）、食品など、様々な分野に広く用いられており、その使用の主な目的は、これら各種製品が酸素により望ましくない変化を受けるのを抑制することである。

このような酸化防止剤としては各種のものがあるが、その中で、ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）は、自動酸化において発生するラジカルを捕捉し、ラジカル発生を抑制して、ラジカル連鎖を切断するもので、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールで代表されるヒンダードフェノール系化合物や、*N*, *N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミンで代表されるアミン系化合物などが主流である。

また、酸化防止剤の中で過酸化物分解剤（二次酸化防止剤）は、自動酸化で生成する過酸化物を不活性な化合物に分解して連鎖反応への寄与を切断するもので、硫黄系やリン系化合物が最もよく用いられている。この過酸化物分解剤と前記のラジカル連鎖禁止剤とを併用することにより、互いに相乗効果を発揮することが知られている。

前記一次酸化防止剤においては、一般的にアミン系化合物の方がフェノール系化合物に比べて抗酸化能が高いが、酸化生成物の色が濃いため、アミン系化合物は、ゴム製品など着色が問題とならない分野に用いられている。

ゴム製品に用いられるアミン系酸化防止剤の代表的なものとしては、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称3C）、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称6C）などがある。また、p-アミノフェノール誘導体とアニリンなどから得られる高分子量のジアミンも知られている（特開昭53-103429号公報）。

一方、フェノール系酸化防止剤の代表的なものとしては、一核体の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（通称BHT）、二核体の2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)（通称2246）、四核体のテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「Irganox 1010」）などがある。

このような酸化防止剤に対しては、少量の添加でより高い抗酸化能を発揮するものが望まれている。また、揮発性、移行性、抽出性などに関して、低分子量酸化防止剤よりも、高分子量酸化防止剤の方が優れており、特にプラスチック分野においては、高分子量酸化防止剤が使用される傾向にある。

ところで、芳香環上にヒドロキシル基とアミノ基とが隣接して導入されてなる二核体の芳香族化合物は、これまで、耐熱性や電気絶縁性などに優れるポリベンゾオキサゾールの原料として積極的に研究がなされてきたが、その抗酸化能についての知見は、ほとんどないのが実状である。

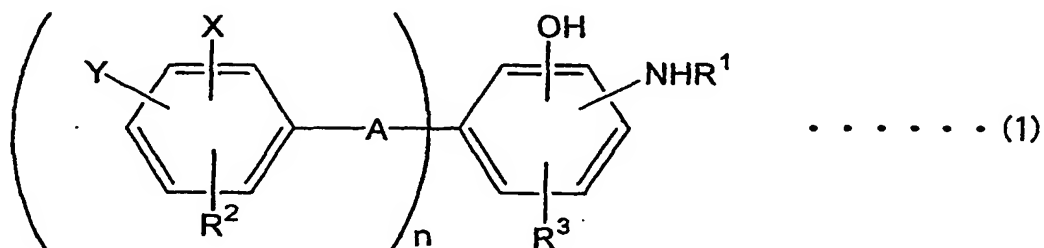
### 発明の開示

本発明は、このような状況下で、高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供することを目的とするものである。

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香環の隣接したオルト位にヒドロキシル基とアミノ基があるアミノフェノール誘導体が優れた抗酸化能を有すること、また、このアミノフェノール誘導体は重合禁止剤としての効果もあり、特定のビスアミノフェノール誘導体は新規物質であり極めて優れた抗酸化能を有することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

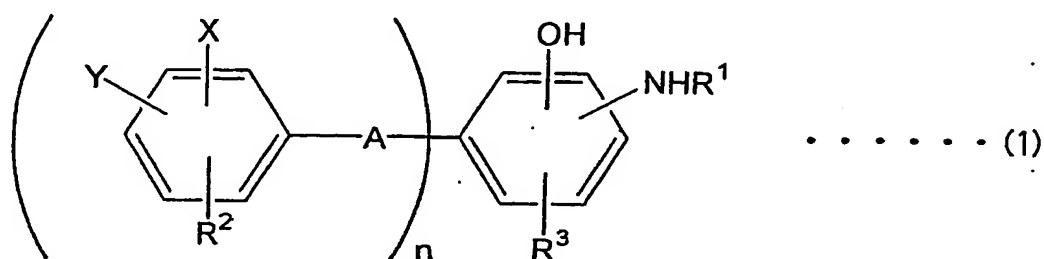


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、 $X$  は水素原子又は  $\text{OH}$  基、 $Y$  は水素原子又は  $\text{NHR}^1$  基、 $A$  は直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$  又は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  を示し、一つのベンゼン環に  $\text{OH}$  基と  $\text{NHR}^1$  基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、 $n$  は 0、又は 1 を示すが、 $n$  が 0 で  $R^1$  基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤、

(2) プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である上記(1)の酸化防止剤、及び

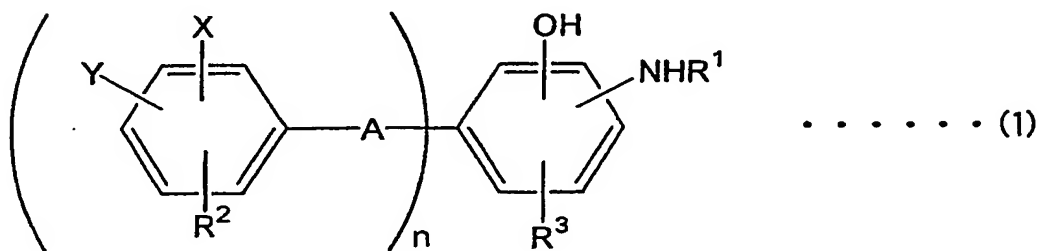
(3) 一般式(1)において、 $n$ が1であり、 $R^2$  および  $R^3$  が水素原子、 $X$ がOH基、 $Y$ がNHR<sup>1</sup>基、 $A$ が $-C(CH_3)_2-$ 、 $R^1$ がイソプロピル基、イソブチル基又はイソヘキシル基であるビスアミノフェノール誘導体



を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化防止剤は、一般式(1)



で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなるものである。

前記一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、 $X$ は水素原子又はOH基、 $Y$ は水素原子又はNHR<sup>1</sup>基を示す。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  のうちの炭素数1～20のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状

のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが挙げられる。これらの中で炭素数1~10のアルキル基が好ましい。

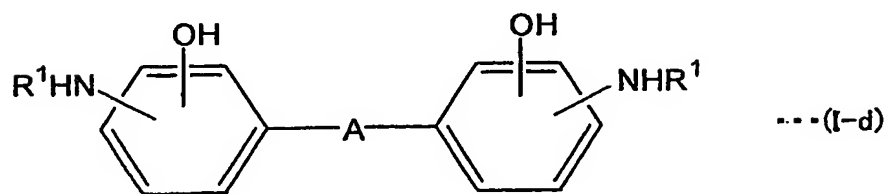
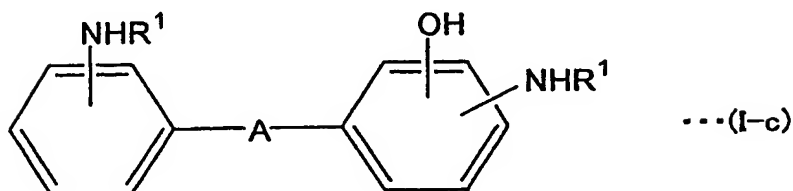
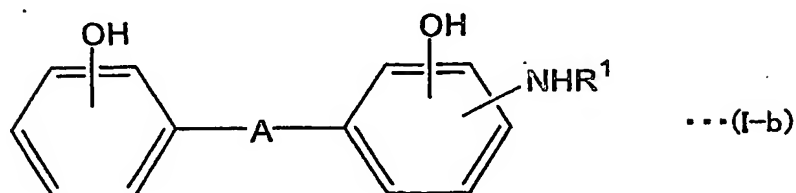
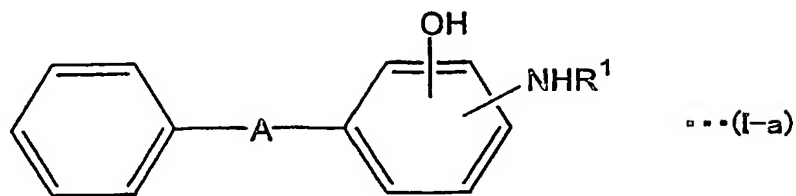
NHR<sup>1</sup>で示されるアミノ基としては2級アミンが好ましく、プロピル基（炭素数3）からデシル基（炭素数10）のアルキル基がアミンに置換したものがより好ましい。また、R<sup>2</sup>やR<sup>3</sup>がアルキル基であるとより高い抗酸化能を有する。

Aは、直接結合、-O-、-NH-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-または-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR<sup>1</sup>基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。*n*は0又は1を示すが、*n*が0でR<sup>1</sup>が水素原子であることはない。

前記一般式(I)においては、*n*が0である化合物としては、例えば2-(メチルアミノ)フェノール、2-(エチルアミノ)フェノール、2-(*n*-プロピルアミノ)フェノール、2-(イソプロピルアミノ)フェノール、2-(*n*-ブチルアミノ)フェノール、2-(イソブチルアミノ)フェノール、2-(sec-ブチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソペンチルアミノ)フェノール、2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソヘキシルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソヘプチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソオクチルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソノニルアミノ)フェノール、2-(*n*-又はイソデシルアミノ)フェノール、2-(イソプロピルアミノ)-4-tertブチルフェノールなどが挙げられる。

前記一般式(I)において、*n*が1である化合物としては、例えば

一般式 (I-a) ~ 一般式 (I-d)



(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、A は前記と同じであり、一つのベンゼン環に OH 基と NHR¹ 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。) で表される化合物が挙げられる。

前記一般式 (I-a) で表される化合物としては、例えば 3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル



、 3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、 4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、 4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、 2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、 2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、 3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、 3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、 3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、 3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルアミン、 4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、 4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、 2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、 2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、 3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルアミン、 3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルアミン、 3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、 3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、 4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、 4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、 2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、 2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、 3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルスルホン、 3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルスルホン、 3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、 3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、 4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、 4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、 2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、 2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、 3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルメタン、 3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルメタン、 2-フェニル-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 2-フェニル-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 2-フェニル-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、 2-フ

フェニル-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(2-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-フェニル-2-(3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

前記一般式(I-b)で表される化合物としては、例えば3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-ア

ミノー 3' , 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノー 3' , 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノー 4 , 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノー 4 , 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノー 3 , 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノー 3 , 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノー 3 , 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノー 3 , 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノー 3' , 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルミノアー 3' , 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アミノー 4 , 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノー 4 , 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノー 3 , 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノー 3 , 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノー 3 , 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノー 3 , 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(3-アミノー 4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-アルキルアミノー 4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-アミノー 4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-アルキルアミノー 4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノー 3-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アルキルアミノー 3-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノー 3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アルキルアミノー 3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

前記一般式 (I-c) で表される化合物としては、例えば 3 , 3'

ージアミノー4ーヒドロキシジフェニル、3, 3'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニル、3, 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニル、3, 4'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニル、3', 4ージアミノー3ーヒドロキシジフェニル、3', 4ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニル、4, 4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニル、4, 4'ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニル、3, 3'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3, 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3, 4'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3', 4ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、3', 4ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'ージ (アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4ージ (アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'ージアミノー3ー

ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

前記一般式(I-d)で表される化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-

2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジ(アルキルアミノ) - 3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ) - 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ

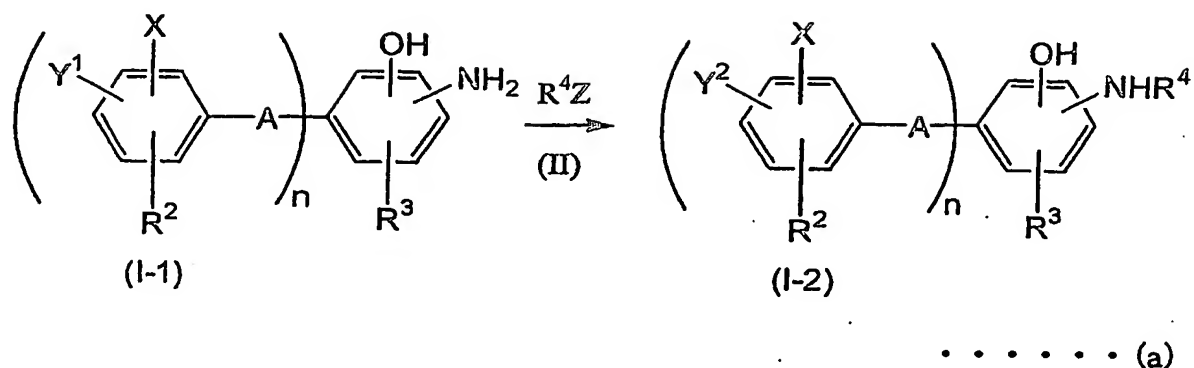
- 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' - ジ (アルキルアミノ) - 3, 3' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノ - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2 - ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス [3 - (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス [4 - (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス (2 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス [2 - (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2 - ビス (3 - アミノ - 2 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス [3 - (アルキルアミノ) - 2 - ヒドロキシフェニル] プロパンなどが挙げられる。

これらの例示化合物におけるアルキルアミノ基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、n - 又はイソペンチル基、n - 又はイソヘキシル基、n - 又はイソヘプチル基、n - 又はイソオクチル基、n - 又はイソデシル基などを挙げることができる。

次に本発明の芳香族ヒドロキシアミン誘導体の製造方法について説明する。

一般式 (I) において、R' が炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である一般式 (I - 2) で表される化合物は、例えば下記の反応式 (a) に

従って製造することができる。



(式中、 $R^4$  は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、 $Y^1$  は水素原子又は  $NH_2$  基、 $Y^2$  は水素原子又は  $NHR^4$ 、 $Z$  はハロゲン原子または酸素原子を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X$ 、 $A$  及び  $n$  は前記と同じ意味であり、一つのベンゼン環に  $OH$  基と  $NH_2$  基又は  $NHR^4$  基とが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドなどの溶媒中において、ほぼ化学量論的な割合の一般式 (I-1) で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体と、 $R^4Z$  とを、下記の条件で反応させることにより、 $N$ -モノアルキル置換体の一般式 (I-2) で表わされる芳香族ヒドロキシアミン誘導体を得られる。

$Z$  がハロゲン原子である  $R^4Z$ 、すなわちアルキルハライド（例えばアルキルクロリド、アルキルブロミド、アルキルヨードなど）を用いる場合には、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に、通常 0 ～ 100℃、好ましくは 10 ～ 60℃ の範囲の温度で反応させる。

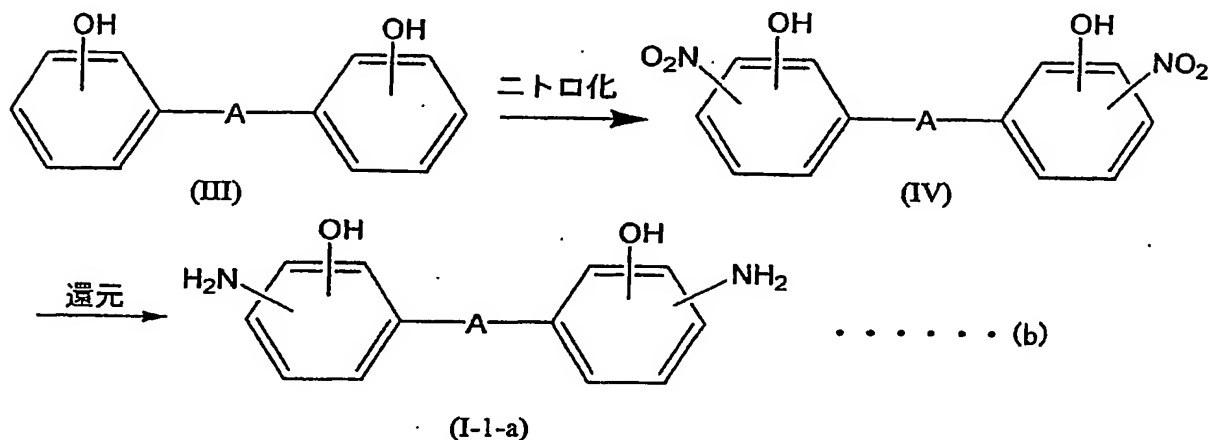
一方、 $Z$  が酸素原子である  $R^4Z$ 、すなわちケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノンなど）を用いる場合には、脱水剤の存在下、水素気流中において通常 100 ～ 200℃、好ましくは 130 ～ 180℃ の範囲反応させる。ケトン類を用いることにより、後述の実施例で示されるように高い収率を得られる。



前記ハロゲン化水素捕捉剤としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物を用いることができる。無機塩基化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、有機塩基化合物としては、例えばトリエチルアミンなどの第三級アミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

脱水剤としては、硫酸マグネシウム、五酸化ニリンなどが挙げられる。

また、一般式（I-1-a）で表されるビスアミノフェノール体は、例えば下記の反応式（b）に従って製造することができる。



〔式中、一般式（IV）におけるOH基とNO<sub>2</sub>基、及び一般式（I-1-a）におけるOH基とNH<sub>2</sub>とは、隣接した位置に存在する。Aは前記と同じである。〕

ニトロ化反応に対して不活性である適当な溶媒、例えばジクロロメタンなどの溶媒中において、一般式（III）で表されるビスフェノール体を、硝酸などのニトロ化剤により、通常-30～30℃、好ましくは0℃～室温において1～10時間程度ニトロ化して、一般式（IV）で表されるビスニトロフェノール体を得る。このニトロ化反応において、ヒドロキシル基は電子供与性基であることから、ニトロ基は、

通常ヒドロキシル基に対して、*o*－位と *p*－位に導入される。従って、ヒドロキシル基に対して、*p*－位に二価の基である A が結合している場合、特に高い選択率で *o*－ニトロフェノール体を得られる。

次いで、このビスニトロフェノール体 (IV) を、適当な溶媒、例えばアルコール系溶媒中において、還元触媒の存在下、水素ガスなどの還元剤により還元処理する。前記還元触媒としては、例えばパラジウム／カーボン、ニッケルや白金などの金属触媒をアルミナ、シリカゲル、ゼオライトなどに担持させたものなどを用いることができる。還元処理は、通常 0.1 ～ 10 MPa の圧力下、常温～150℃程度の温度にて 1 ～ 20 時間程度行われる。このようにして、一般式 (I-a) で表されるビスアミノフェノール体を得られる。

前記一般式 (I) で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、高い抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品（潤滑油や燃料油など）などの酸化防止剤として用いられる。また、重合禁止剤として用いることもできる。

なお、一般式 (I) で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導において、*n* が 1 であり、 $R^2$  および  $R^3$  が水素原子、X が OH 基、Y が  $NHR^1$  基、A が  $-C(CH_3)_2-$ 、 $R^1$  がイソプロピル基、イソブチル基又はイソヘキシル基であるビスアミノフェノール誘導体は新規物質である。この新規物質のビスアミノフェノール誘導体は、実施例 15 ～ 17 に示すように優れた抗酸化能を示す。

次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、抗酸化能は次の測定による酸素吸収開始時間より判定した。

(抗酸化能の測定方法)

テトラリン 50 g に試料 0.05 ミリモルと重合開始剤の AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.02 g (0.12 ミリモル) を添加し、室温下で攪拌し、完全に溶解させた。この液を JIS K 2287 に準拠し、酸化安定度試験機で測定した。なお、酸化安定度試験は酸素圧 0.7 MPa 下で 100℃ の条件で行い、酸素圧が 5% 低下した時間を酸素吸収開始時間とした。

#### 〔実施例 1〕

##### (2-(イソプロピルアミノ)フェノールの合成)

窒素置換した 100 ml のフラスコに o-アミノフェノール 12 g (109.92 ミリモル) とジメチルホルムアミド (DMF) を 60 ml 添加し、室温下で攪拌し溶解させた。次いで該溶液に、2-ヨードプロパン 22.4 g (132 ミリモル) (2-ヨードプロパン/o-アミノフェノール モル比 1.2)、および触媒として炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) を 11.4 g (114 ミリモル) を添加し、室温下で 5 時間攪拌した。5 時間反応後は反応液に水を 50 ml 添加し反応を終了させた。

o-アミノフェノールの転化率は 72% であり、得られた N-アルキル化物のモノ体の選択率 (モノ体とジ体の中のモノ体の比率) は 73% であった。

得られた水の入った生成液を酢酸エチル 50 ml で 3 回抽出し、抽出した有機層を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させた。その後、蒸発器で濃縮し、濃縮液にヘキサンを加えて未反応の o-アミノフェノールを析出させた。これを吸引濾過により結晶を除去し、濾液に水を添加して生成物の 2-(イソプロピルアミノ)フェノールを析出させた。生成物の 2-(イソプロピルアミノ)フェノール純度は 96.4% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

## 〔実施例 2〕

## (2- (イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

実施例 1 において 2-ヨードプロパン/ o-アミノフェノールのモル比を 1.0 とし、3 時間かけて 2-ヨードプロパンを滴下し、その後 2 時間室温下で攪拌した以外は、実施例 1 と同様に行った。

o-アミノフェノールの転化率は 58% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 99% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

## 〔実施例 3〕

## (2- (イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

300 ml のオートクレープに o-アミノフェノール 12 g (109.92 ミリモル)、アセトン 100 ml (79 g、1.4 モル)、5% 質量 Pd/C : 0.6 g および MgSO<sub>4</sub> : 30 g を仕込み、1.0 MPa の水素圧下、100℃ で加熱攪拌した。1 時間後、水素吸収が停止し、反応が終了した。反応液から Pd/C と MgSO<sub>4</sub> を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、水を添加して生成物を析出させ、これを乾燥して 2- (イソプロピルアミノ) フェノールを得た。収率は 93% であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

## 〔実施例 4〕

## (2- (sec-ブチルアミノ) フェノールの合成)

実施例 1 において 2-ヨードプロパンの代わりに 2-ヨードブタンを用いた以外は、実施例 1 と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は 48% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 100% であった。

反応後の後処理は、酢酸エチル濃縮液にヘキサンを加えて攪拌し、

吸引濾過により固形物（未反応の *o*-アミノフェノール）と濾液に分離し、濾液のヘキサン層を水洗し、更に未反応の *o*-アミノフェノールを分離した。

濾液にはメタノールを添加しヘキサン層（未反応の 2-ヨードブタンを含む）とメタノール層に分離した。メタノール層を蒸発乾固すると生成物の 2-(*sec*-ブチルアミノ)フェノールが得られた。

得られた 2-(*sec*-ブチルアミノ)フェノールの純度は 99.2%であった。*o*-アミノフェノールの転化率は 50%、*N*-アルキル化物のモノ体の選択率は 100%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 300分であった。

#### 〔実施例 5〕

##### （2-(*sec*-ブチルアミノ)フェノールの合成）

実施例 3 においてアセトン 100 ml の代わりにメチルエチルケトン 120 ml（96 g、1.2 モル）を用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。2-(*sec*-ブチルアミノ)フェノールの収率は 91%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 300分であった。

#### 〔実施例 6〕

##### （2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成）

実施例 4 において 2-ヨードブタンの代わりに 2-ヨードヘキサンを用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。*o*-アミノフェノールの転化率は 93%であり、*N*-アルキル化物のモノ体の選択率は 41%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320分であった。

#### 〔実施例 7〕

(2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例6において2-ヨードヘキサン/オ-アミノフェノールのモル比を0.8とし、4.5時間かけて2-ヨードヘキサンを滴下し、その後0.5時間室温で攪拌した以外は、実施例4と同様に行った。オ-アミノフェノールの転化率は71%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は86%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

[実施例8]

(2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例3においてアセトン100mlの代わりに2-ヘキサノン145ml(121g、1.2モル)を用いた以外は、実施例3と同様の反応を行った。オ-アミノフェノールの転化率は93%であり、モノ体の選択率(N-アルキル化物のモノ体とジ体中のモノ体の選択率)は41%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

[実施例9]

(3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルの合成)

200mlの4口フラスコにジクロロメタン50mlと4,4'-ジヒドロキシジフェニル9g(48ミリモル)を加え、冷却して温度を0℃以下に設定した。その後反応温度を0～5℃の範囲に調整しながら60質量%硝酸水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後も更に3時間、0～5℃に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を50ml加え反応を終了させた。

水の入った生成液はNaOH水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を2層に分離し、水層は塩酸水で酸性(pH5)にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、D

M F を添加しジクロロエタンを抽出した。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニルの収率は96%であった。得られた4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニル3g (10.9ミリモル)と5質量%Pd/C0.2gとメタノール60mlを100mlのオートクレープに仕込み、0.7MPaの水素圧下、90℃で加熱した。2時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。反応終了後は反応液にテトラヒドロフラン (THF) を50ml添加し、反応生成物を完全に溶解させた後、触媒を濾別した。その後エバポレートによりメタノールとTHFを除去し生成物を得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は240分であった。

#### [実施例10]

(3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの合成)

200mlの4口フラスコにジクロロメタン50mlと4, 4'-ジヒドロキシジフェニル9g (48ミリモル)を加え、冷却して温度を0℃以下に設定した。その後反応温度を0～5℃の範囲に調整しながら60質量%硝酸水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後も更に3時間、0～5℃に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を50ml加え反応を終了させた。

水の入った生成液はNaOH水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を2層に分離し、水層は塩酸水で酸性 (pH 5) にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、ジクロロエタンを留去した。得られた析出物をメタノールで洗浄後乾燥させて3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを得た。収率は85%であった。得られた3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル10g (31ミリモル)と5質量%Pd/C: 0.5gとテトラヒドロフラン (THF) 100mlを300mlのオートクレープに仕込み、1.0MPaの水素圧下、100℃で

加熱した。1 時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。

反応終了後、反応混合液から析出物およびPd/Cを円筒濾紙で濾過し、濾過後の反応液でソックスレー抽出を行なった。3 時間後、円筒濾紙がPd/Cのみになったため、ソックスレー抽出を終了した。反応液を冷却後、析出物を濾過して3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを得た。収率は91%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は240分であった。

#### 〔実施例11〕

(2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの合成)

実施例9において4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を使用した以外は実施例9と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を50ml加え反応を終了させた。

その後生成液を取り出し、NaHCO<sub>3</sub>液で中和し、メタノールを50ml添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル)プロパンの収率は98%であった。この化合物の水素添加反応を実施例9と同様に行い、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は345分であった。

#### 〔実施例12〕

(2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの



合成)

実施例 10 において 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)を使用した以外は実施例 10 と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO<sub>3</sub> 液で中和し、メタノールを 50 ml 添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル)プロパンの収率は 90%であった。この化合物の水素添加反応を実施例 10 と同様に行い、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 345 分であった。

#### [実施例 13]

(4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの合成)

実施例 1 において o-アミノフェノールの代わりに 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの収率は 30%であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 450 分であった。

#### [実施例 14]

(4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの合成)

実施例 3 において *o*-アミノフェノールの代わりに 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 3 と同様に行った。反応液から  $\text{Pc/C}$  と  $\text{MgSO}_4$  を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、ヘキサンを添加した生成物を析出させ、これを乾燥させて 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルを得た。収率は 87% であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 450 分であった。

#### 〔実施例 15〕

(2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの合成)

実施例 1 において、*o*-アミノフェノールの代わりに 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの収率は 30% であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 1165 分であった。

#### 〔実施例 16〕

(2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの合成)

実施例 14 において、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例 14 と同様に行った。2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの収率は 92% であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 1165 分で

あった。

〔実施例 17〕

(2, 2-ビス〔3-(sec-ブチルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル〕プロパンの合成)

実施例 14 においてアセトン 100 ml の代わりにメチルエチルケトン 120 ml を用いた以外は、実施例 14 と同様の反応を行った。2, 2-ビス〔3-(sec-ブチルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル〕プロパンの収率は 91% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 790 分であった。

〔実施例 18〕

(2-(イソプロピルアミノ)-4-tert-ブチルフェノールの合成)

実施例 3 において o-アミノフェノールの代わりに 2-アミノ-4-tert-ブチルフェノールを用いた以外は、実施例 3 と同様の反応を行った。2-(イソプロピルアミノ)-4-tert-ブチルフェノールの収率は 89% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 700 分であった。

〔比較例〕 1

市販の o-アミノフェノールについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

〔比較例 2〕

市販の 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) について抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

## 〔比較例 3〕

市販のイソプロピルアニリンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 120 分であった。

## 〔比較例〕 4

市販の N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 160 分であった。

産業上の利用可能性

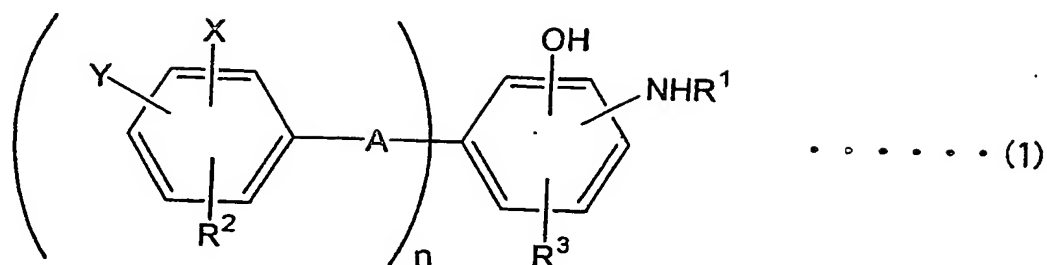
本発明の酸化防止剤は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基が存在する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、分子内の前記ヒドロキシル基とアミノ基のインターラクションによって、優れた抗酸化能有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品などの酸化防止剤として用いられる。

また、この芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、重合禁止剤として用いることもできる。

さらに、新規物質である本発明のビスアミノフェノール誘導体は、極めて優れた抗酸化能を有し、酸化防止剤や重合禁止剤として用いることができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (I)

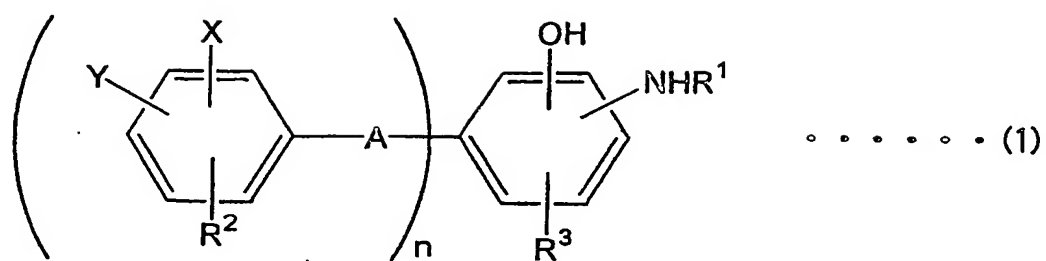


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、 $X$  は水素原子または  $OH$  基、 $Y$  は水素原子又は  $NHR^1$  基、 $A$  は直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$  又は  $-C(CH_3)_2-$  を示し、一つのベンゼン環に  $OH$  基と  $NHR^1$  基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し  $n$  は 0、又は 1 を示すが、 $n$  が 0 で  $R^1$  基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤。

2. プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である請求項 1 に記載の酸化防止剤、

3. 一般式 (I) において、 $n$  が 1 であり、 $R^2$  および  $R^3$  が水素原子、 $X$  が  $OH$  基、 $Y$  が  $NHR^1$  基、 $A$  が  $-C(CH_3)_2-$ 、 $R^1$  がイソプロピル基、イソブチル基又はイソヘキシル基であるビスアミノフェノール誘導体。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004608

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K15/24, C09K15/28, C07C215/44, C08K5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K15/24, C09K15/28, C07C215/44, C08K5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 3149933 A (Farbenfabriken Bayer AG.), 22 September, 1964 (22.09.64), (Family: none)	1, 2 3
Y A	US 3033662 A (Eastman Kodak Co.), 08 May, 1962 (08.05.62), (Family: none)	1, 2 3
X	GB 1246645 A (Buryat Institute of Natural Science), 15 September, 1971 (15.09.71), & FR 1584795 A	1, 2
A	JP 63-135437 A (Calgon Corp.), 07 June, 1988 (07.06.88), & US 4632954 A & EP 210751 A2 & ZA 8604732 A	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 July, 2004 (06.07.04)

Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004608

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 51-58482 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 21 May, 1976 (21.05.76), (Family: none)	1-3



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K15/24, C09K15/28, C07C215/44, C08K5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K15/24, C09K15/28, C07C215/44, C08K5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 3149933 A (Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft) 1964.09.22 (ファミリーなし)	1, 2 3
Y A	US 3033662 A (Eastman Kodak Company) 1962.05.08 (ファミリーなし)	1, 2 3
X	GB 1246645 A (Buryat Institute of Natural Science) 1971.09.15 &FR 1584795 A	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2004

国際調査報告の発送日

27.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 63-135437 A (カルゴン コーポレーション) 19 88.06.07 & US 4632954 A & EP 210751 A2 & ZA 8604732 A	1-3
A	J P 51-58482 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 197 6.05.21 (ファミリーなし)	1-3